



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0301254-9 A**

(22) Data de Depósito: 06/05/2003
(43) Data de Publicação: 04/10/2005
(RPI 1813)



(51) Int. Cl.⁷:
C02F 1/26
C02F 1/40

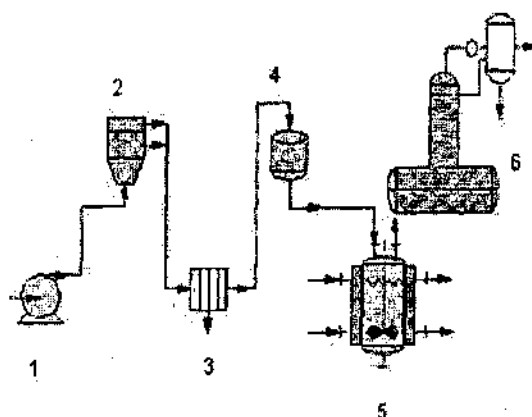
(54) Título: **PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA ESCUMA DE ESGOTO**

(71) Depositante(s): Coppe/UFRJ - Coordenação Dos Programas De Pós Graduação De Engenharia Da Universidade Federal Do Rio De Janeiro (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Donato Alexandre Gomes Aranda, Marcos Vinícios Marques Fagundes, Luciano Basto Oliveira, Eduardo de Castro Vieira

(74) Procurador: Joubert Gonçalves de Castro

(57) Resumo: "PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA ESCUMA DE ESGOTO". A inovação ora proposta descreve um processo de esterificação de ácidos graxos presentes na chamada 'escuma de esgoto', ou seja, fase sobrenadante do esgoto rica em matéria graxa, sendo que esses ácidos graxos são extraídos da espuma e esterificados por catálise ácida e reagentes como álcool metílico ou etílico.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS
GRAXOS PRESENTES NA ESCUMA DE ESGOTO".

Campo da Invenção

5 A presente invenção está relacionada ao processo de
esterificação de ácidos graxos presentes na chamada "escuma
de esgoto", ou seja, fase sobrenadante do esgoto rica em
matéria graxa. Em peso seco, essa fase oleosa é composta de
10 mais de 80% de ácidos carboxílicos de 2 a 24 átomos de
carbono oriundos do processo de decomposição de diferentes
triglicerídeos e sabões presentes no esgoto. Nessa invenção,
esses ácidos graxos são extraídos da espuma e esterificados
com álcoois de 1 a 2 átomos de carbono pela utilização de
catalisadores ácidos nesse processo.

15 Descrição da Técnica Correlacionada

O esgoto pode ser definido como uma solução aquosa
diluída, formada por substâncias orgânicas e inorgânicas
dissolvidas ou em suspensão. Ao chegar nas estações de
tratamento de esgoto (ETE) torna-se nítida a formação de pelo
20 menos três fases importantes:

- a) Uma camada inferior, denominada lodo, resultante da
decantação do material sólido e denso presente no esgoto;
- b) Uma fase aquosa com altos valores de DBO e DQO que carece
de tratamentos físico-químicos antes de ser descartada para
25 rios e mares;
- c) Uma fase sobrenadante, denominada espuma, composta
basicamente de material orgânico insolúvel em água,
principalmente matéria graxa.

O potencial de gorduras totais contidas no esgoto
30 brasileiro pode chegar a cerca de 2.10^6 ton/ano, levando-se

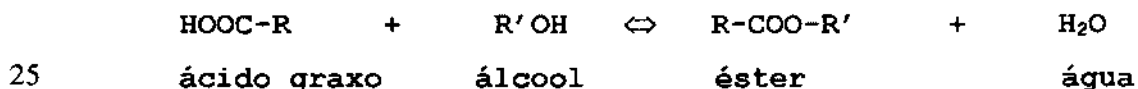
em conta que cada pessoa gera cerca de 250 litros de esgoto por dia, contendo de 30 a 80 gramas de gordura.

Embora represente um percentual relativamente baixo do esgoto, o descarte da espuma seria extremamente nocivo para o meio-ambiente. Ao cobrir a superfície, a camada de espuma dificulta a difusão de oxigênio para a água trazendo conseqüências desastrosas para o ecossistema submerso. Vale dizer que as estações de tratamento de esgoto estão aumentando sua capacidade. No Grande Rio, por exemplo, dentro do Programa de Despoluição da Baía da Guanabara (PDBG). Isso significa que a quantidade de espuma em termos absolutos é cada vez mais significativa. Mesmo em regiões, ou em países, que já possuem plena infra-estrutura de ETEs, a destinação convencional da espuma são os aterros sanitários, que também possuem capacidade limitada.

Outro problema da espuma está associado ao seu transporte, uma vez que trata-se de um material pastoso de difícil bombeamento.

Um importante derivado de matérias graxas é o biodiesel, composto de ésteres de ácidos graxos, um combustível alternativo obtido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. Em relação ao diesel proveniente do petróleo (petro-diesel), o biodiesel é um combustível ambientalmente limpo, pois reduz as emissões de poluentes atmosféricos e material particulado, além de ser biodegradável e atóxico. Por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao petro-diesel, o biodiesel pode ser usado diretamente no motor sem maiores modificações mecânicas ou gastos em manutenção.

A pré-esterificação dos ácidos graxos livres com catálise ácida homogênea apresenta como desvantagem a dificuldade de se remover o resíduo de catalisador do material pré-esterificado. A remoção do catalisador é normalmente feita através de lavagem da mistura com metanol, que é separado da fase óleo por extração com solvente imiscível com o óleo, normalmente glicerina. Com isso uma parte dos ácidos graxos esterificados é perdida, reduzindo o rendimento do processo. A fim de contornar esse problema, pode-se utilizar biocatalisadores (enzimas) ou catalisadores sólidos ácidos. *Foglia et al.* (patente US 5.713.965) propuseram a utilização de lipases para a esterificação dos ácidos graxos livres com álcoois normais ou secundários. A reação se processa em baixas temperaturas (entre 30 e 60°C), com alto rendimento de ésteres, mas torna-se necessário separar e recuperar o solvente. *Jeromin et al.* (patente US 4.698.186) propuseram a utilização de resinas trocadoras de cátions como catalisadores de esterificação. Essas resinas contêm grupos ácidos sulfônicos ou carboxílicos ligados a uma matriz polimérica, normalmente poliestireno. A reação também se processa em baixas temperaturas (55 a 65°C), com razão molar metanol:ácidos graxos entre 10:1 e 50:1 e o catalisador é facilmente separado dos produtos reacionais.



Esquema 1 - Reação de Esterificação

Catalisadores ácidos heterogêneos foram utilizados por *Bradin* (patente US 5.578.090) para a esterificação de ácidos graxos livres com álcoois ou olefinas. Quando a esterificação é feita com álcoois, forma-se água como

subproduto, o que pode diluir ou destruir o catalisador ácido. Utilizando-se olefinas não há formação de água, mas deve haver um rígido controle da temperatura (abaixo de 70°C) para evitar uma excessiva polimerização da olefina. Como catalisadores, foram utilizados ácidos de Lewis, entre eles, cloreto de alumínio e cloreto de ferro, sendo este último preferível para esterificação com olefinas pois minimiza as reações paralelas de dimerização e polimerização.

O esforço de transformar ácidos graxos livres é justificado porque a presença destes está geralmente associado à matérias-primas graxas de baixo valor agregado, como no caso da espuma, permitindo assim a geração de ésteres de ácidos graxos a um custo competitivo com o diesel de petróleo e outros insumos da indústria petroquímica. Adicionalmente, a utilização de catalisadores heterogêneos minimiza os custos de separação e purificação, trazendo ainda maior atratividade a esse processo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se ao processo de extração de ácidos graxos da espuma de esgoto, seguida de um processo de esterificação catalítica, apresentando as faixas de condições ótimas de reação em termos de temperatura, pressão, tempo espacial e concentração dos reagentes, para a transformação eficiente de ácidos graxos presentes na espuma de esgoto em ésteres metílicos ou etílicos.

A presente invenção diz respeito também à utilização de catalisadores sólidos à base de sítios ácidos no processo de esterificação de álcoois com ácidos graxos livres oriundos da espuma.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 apresenta, a título de exemplo, um fluxograma para o processo de produção de biodiesel a partir de ácidos graxos de espuma. A sequência envolve os seguintes equipamentos: 1-bomba, 2-centrífuga, 3-filtro-prensa, 4-extrator, 5-reator de esterificação e 6-coluna de destilação com recuperação de solvente e álcool em excesso.

Figuras 2 a 4 apresentam os gráficos de conversão (%) versus tempo de reação (min) para a reação de esterificação de ácidos graxos de espuma.

As Tabelas de 1 a 4 descrevem detalhadamente as condições de reação empregadas respectivamente nos Exemplos de 1 a 4.

A Tabela 5 apresenta, a título de exemplo, algumas propriedades físico-químicas do éster metílico obtido de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os ensaios foram realizados utilizando-se normas ASTM descritas na tabela.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os objetivos da presente invenção incluem um processo para a extração seguida de esterificação de ácidos graxos livres presentes na espuma de esgoto e a utilização de catalisadores sólidos ácidos nesse processo.

A espuma recolhida nas ETEs ainda possui um grande teor de água. A água dilui os reagentes diminuindo a velocidade da reação. Além disso, a água é um produto da reação de esterificação, afetando termodinamicamente o equilíbrio químico de forma a diminuir o rendimento do processo. Outro aspecto negativo da água é a interação com os sítios ácidos do catalisador, minimizando o efeito deste.

Portanto o máximo de água deve ser removido antes da reação. Equipamentos convencionais de filtração como o filtro-prensa pode ser utilizado para esse propósito. Uma centrifugação também é aconselhável para remover a água.

5 Em seguida a matéria graxa é removida da espuma através de extração com solvente apolar orgânico ou não. Nesse caso, podem ser utilizados solventes apolares orgânicos como pentano, hexano ou heptano ou mesmo solventes em condições supercríticas como o CO₂, etano ou propano. A
10 utilização de solventes polares como os éteres é desaconselhada devido a simultânea interação com a água residual.

No caso da utilização de solventes orgânicos, obter-se-á uma fase superior contendo a matéria graxa. A fase
15 inferior contém água residual. O solvente em excesso deverá ser recuperado através de um flash em uma coluna de destilação. Uma certa quantidade de solvente é mantida para conduzir a matéria graxa solubilizada para o reator de esterificação, o que favorece o rendimento da reação.

20 A reação de esterificação poderá ocorrer em presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo.

Na presente invenção, catalisadores ácidos são utilizados para a esterificação de misturas de ácidos graxos de espuma. Esses ácidos graxos podem ser esterificados, com
25 álcool metílico ou etílico.

A utilização de catalisadores sólidos ácidos no presente processo, para a esterificação de ácidos graxos, pressupõe a existência de sítios ácidos capazes de promover a reação.

Na presente invenção é mostrado que a adição do álcool em excesso estequiométrico é de fundamental importância. No atual estágio de homologação internacional do biodiesel, metanol e etanol são os principais álcoois empregados. Porém, outros produtos poderão ser utilizados tanto para a formação de biodiesel, como de aditivos para aumento de lubricidade, índice de cetano ou mesmo como tensoativos para misturas entre combustíveis polares e apolares (por exemplo, misturas álcool-diesel). Os ésteres assim formados poderão ser empregados também como solventes tensoativos ou intermediários de tensoativos ou detergentes.

A fim de obter-se altas conversões e altas seletividades para os ésteres, deve-se utilizar razões molares álcool/ácido graxo entre 3 e 15, sendo preferencialmente empregadas razões entre 6 e 12.

Diante desse ambiente reacional, necessita-se de um catalisador que promova a reação de esterificação dos ácidos graxos nas menores temperaturas possíveis, a fim de que a reação seja viável economicamente e não haja decomposição térmica dos reagentes. O processo envolve temperaturas na faixa de 40 a 200° C, sendo preferencialmente empregada a faixa de 60 a 180 °C.

A pressão elevada favorece a reação, porém não é indispensável. No caso de álcoois mais voláteis, como metanol e etanol, a faixa de temperatura reacional descrita acima faz com que, em alguns casos, a pressão do processo seja normalmente acima da pressão atmosférica.

As reações envolvem componentes na fase líquida e eventualmente sítios ativos localizados no interior das partículas de catalisadores sólidos, sendo, portanto,

sujeitas à limitação por transferência de massa. Deve-se trabalhar com uma agitação alta o suficiente para minimizar esse problema. Velocidades de agitação entre 400 e 1500 rpm são adequadas para este propósito.

- 5 Quaisquer catalisadores, sólidos ou não, que possuam estabilidade térmica e acidez de Brönsted e/ou Lewis nas condições de reação poderão ser empregados. Preferencialmente são utilizados os seguintes catalisadores:

10 Zircônia sulfatada (teor de enxofre de 3% a 6%), com área superficial entre 30 e 200 m²/g, pré-calcinada entre 300 e 800 °C;

 Zircônia dopada com tungstênio (teor de tungstênio entre 5% a 15%), com área superficial entre 70 e 200 m²/g, pré-calcinada entre 300 e 800 °C;

- 15 Zeólitas possuindo hidrogênio como cátion de compensação, com razão molar silício/alumínio entre 4 e 75 e área superficial entre 200 e 800 m²/g;

 Cloreto de Alumínio, super anidro ou quimicamente suportado.

- 20 Ácido sulfúrico concentrado;
 Ácido metano sulfônico;
 Ácido tolueno sulfônico;
 Ácido clorídrico concentrado;
 Ácido fosfórico Concentrado.

- 25 O processo de esterificação de ácidos graxos sobre catalisadores heterogêneos, pode ser operado em batelada, em reator contínuo do tipo mistura perfeita, como também em reatores de leito fixo. No caso dos sistemas contínuos, para atingir conversões de equilíbrio, o tempo espacial em relação

ao ácido graxo é de 1 a 30 min, sendo preferencialmente de 3 a 20 min.

5 Tanto no processo batelada, como contínuo, novos passos reacionais poderão ser necessários visando um maior rendimento global. Idealmente deve remover-se a água produzida na primeira etapa da esterificação, a fim de favorecer o deslocamento do equilíbrio químico no sentido direto.

10 No caso da utilização de catalisadores heterogêneos, os catalisadores são removidos após a reação por simples filtragem, ou mantidos através de um leito fixo. No caso da utilização de catalisadores homogêneos, é necessária a neutralização do meio após reação. Essa neutralização gera um sal que deverá ser removido por 15 lavagem. Preferencialmente utilizam-se soluções de carbonato de cálcio e carbonato de sódio, podendo utilizar-se também doses controladas de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, ou mesmo amônia borbulhada diretamente na solução.

20 Após a neutralização seguida de filtração, opera-se a etapa de recuperação do solvente utilizado na extração e presente no meio reacional, além da recuperação do álcool em excesso. A sequência dependerá da pressão de vapor dos solventes e dos álcoois empregados. Preferencialmente trabalha-se com evaporação à vácuo, visando minimizar 25 decomposições térmicas ou reações paralelas.

Finalmente, os ésteres formados deverão ser secos através de aquecimento (à vácuo ou não).

30 Ésteres com alto grau de pureza poderão ser obtidos em seguida através de uma destilação à vácuo. Essa etapa poderá ser negligenciada de acordo com a especificação

vigente para o biodiesel. A Figura 1 apresenta, a título de exemplo, um fluxograma esquemático do processo. Os equipamentos listados são: 1-bomba, 2-extrator, 3-filtro prensa, 4-vaso de flash, 5-reator, 6-coluna de destilação.

5 Figura 1 - Fluxograma Exemplificado do Processo

A Figura 2 apresenta, a título de exemplo, um cromatograma dos ésteres metílicos obtidos a partir da esterificação de ácidos graxos contidos na espuma. C₁₆ refere-se ao éster do ácido palmítico, C₁₇ refere-se ao éster do ácido heptadecanóico, C₁₈ refere-se aos ésteres dos ácidos esteárico, oleico, linoleico e linolênico, C_n-OH referem-se aos ésteres dos hidróxi-ácidos presentes. Esse cromatograma foi obtido de acordo com o Exemplo 1, onde, temos Figura 2 - Cromatograma Típico - Método Cromatográfico:

10 Coluna: Carbowax, comprimento: 25 m, diâmetro interno: 0,32 mm, temperatura do forno: 200°C (isoterma), temperatura FID: 250°C, temperatura injetor: 250°C, fluxo do gás de arraste (He) : 1,9 mL/min, Split: 1:20.

Exemplo 1

Catalisador	Zeólita HY (SAR=60) *
Massa de Catalisador (g)	1,0
Diâmetro do Pellet (mm)	1,5
Área Superficial (m ² /g)	720
Temperatura (°C)	170
Pressão (psi)	175
Massa de ácido graxo (g)	15
Massa de metanol (g)	10
Conversão após 1 hora (%)	80

20 * Razão Molar SiO₂/Al₂O₃.

Exemplo 2

Catalisador	H ₂ SO ₄ conc
Massa de Catalisador (g)	7,5
Massa de ácido graxo (g)	150
Massa de metanol (g)	150
Temperatura (°C)	60
Pressão (psia)	14,7
Conversão após 1 hora (%)	74

Exemplo 3

Catalisador	H ₂ SO ₄ conc
Massa de Catalisador (g)	7,5
Massa de ácido graxo (g)	150
Massa de etanol (g)	170
Temperatura (°C)	60
Pressão (psia)	14,7
Conversão após 1 hora (%)	72

REIVINDICAÇÕES

1- "PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA ESCUMA DE ESGOTO" caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- 5 - centrifugação;
- extração da matéria graxa com solventes apolares orgânicos ou não;
- esterificação da matéria graxa em presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, a temperaturas que
- 10 variam de 40 a 200° C e pressões que variam de 1 a 25 atm;
- secagem e destilação dos ésteres obtidos.

2- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar na extração da matéria graxa, solventes como pentano, hexano ou heptano ou em condições

15 supercríticas como CO₂, etano ou propano.

3- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar na esterificação da matéria graxa preferencialmente, temperaturas que variam entre 60 e 180° C.

4- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar no processo de esterificação, catálise ácida e reagentes como álcool metílico ou etílico em

20 razão molar álcool/ácido graxo entre 3 e 15.

5- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por utilizar preferencialmente reagentes em

25 razão molar, álcool/ácido graxo entre 6 e 12.

6- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar catalisadores heterogêneos tais como zircônia sulfatada, zircônia dopada com tungstênio e zeólitas ou catalisadores homogêneos tais como cloreto de

30 alumínio, ácido sulfúrico concentrado, ácido metano

sulfônico, ácido tolueno sulfônico, ácido clorídrico concentrado e ácido fosfórico concentrado.

7- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por ter a zircônia sulfonada, teor de enxofre de 3 a 6%, com área superficial entre 30 e 200m²/g, pré calcinada entre 300 e 800°C.

8- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por ter a zircônia dopada com tungstênio, teor de tungstênio de 5 a 15%, com área superficial entre 70 e 200m²/g, pré calcinada entre 300 e 800°C.

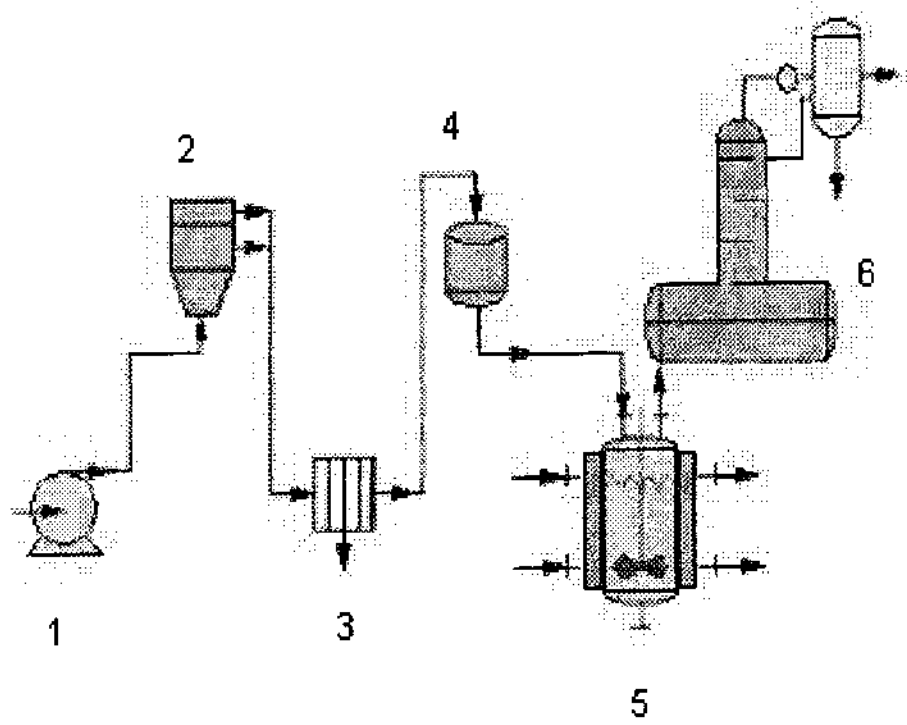
9- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por possuírem as zeólitas, hidrogênio como cátion de compensação com razão silício/alumínio entre 4 e 75 e área superficial entre 200 e 800m²/g.

10- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar velocidades de agitação entre 400 a 1500rpm, para aumentar a transferência de massa, quando da utilização de catalisadores heterogêneos.

11- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ainda conter a etapa de neutralização do meio reacional, removendo por lavagem o sal formado, utilizando soluções de carbonato de cálcio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou amônia borbulhada diretamente na solução, quando da utilização de catalisadores homogêneos.

12- "PROCESSO" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ainda conter a etapa de purificação dos produtos através de uma destilação á vácuo.

FIGURAS



Figural

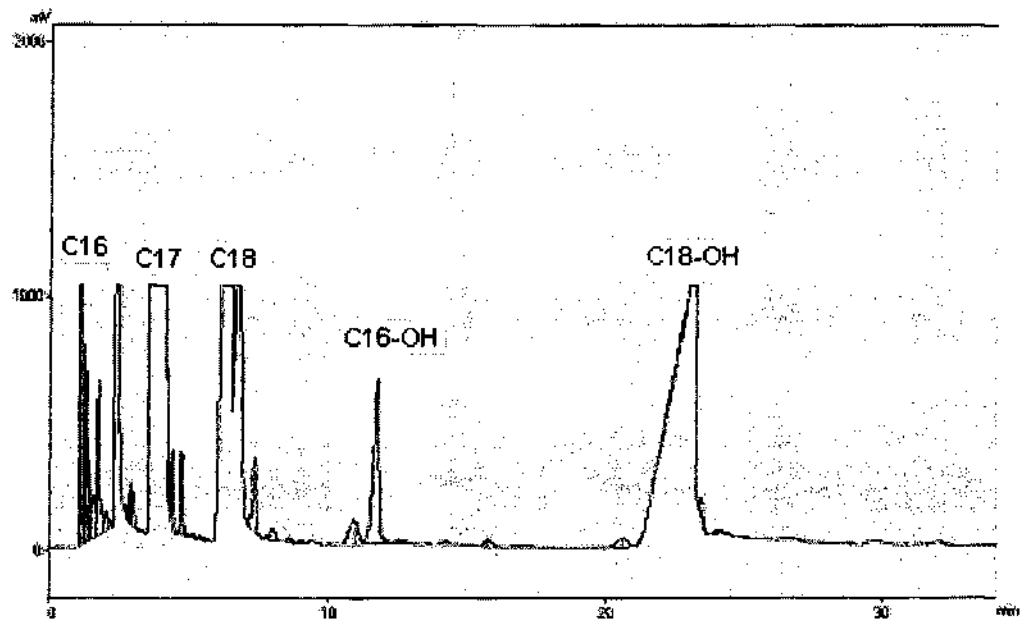


Figura2

RESUMO

Patente de Invenção para "PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA ESCUMA DE ESGOTO".

5 A inovação ora proposta descreve um processo de esterificação de ácidos graxos presentes na chamada "escuma de esgoto", ou seja, fase sobrenadante do esgoto rica em matéria graxa, sendo que esses ácidos graxos são extraídos da escuma e esterificados por catálise ácida e reagentes como
10 álcool metílico ou etílico.